

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②①

N° 76 00691

⑤④ Procédé d'hydrocyanation de composés organiques insaturés comportant au moins une double liaison éthylénique.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.²). C 07 C 120/02//B 01 J 31/24.

②② Date de dépôt 13 janvier 1976, à 14 h 50 mn.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④① Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 32 du 12-8-1977.

⑦① Déposant : Société dite : RHONE-POULENC-INDUSTRIES, résidant en France.

⑦② Invention de : Emile Kuntz.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Jean-Marie Cazes, 25, quai Paul-Doumer, 92408 Courbevoie.

La présente invention a pour objet un procédé d'hydrocyanation de composés organiques insaturés. Elle concerne plus particulièrement un procédé d'hydrocyanation de composés organiques insaturés comportant au moins une double liaison éthylénique par réaction de ce composé avec un composé générateur d'acide cyanhydrique.

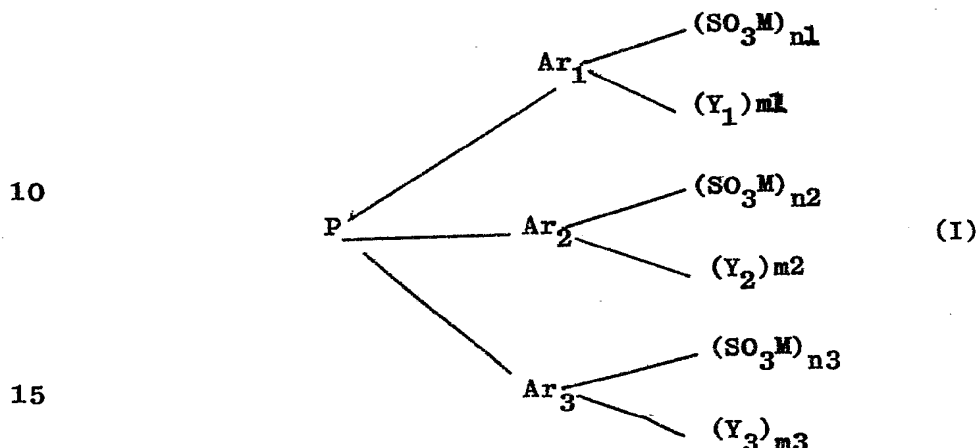
On connaît le brevet d'invention français n° 2.069.411 qui décrit un procédé d'addition d'acide cyanhydrique à des oléfines en présence d'un complexe de nickel de valence zéro. Les catalyseurs peuvent être représentés par la formule $\text{Ni}(\text{MR}_3)_3$ dans laquelle M peut représenter le phosphore et R un groupement aryle ou aryle substitué. Les catalyseurs peuvent être préparés à l'avance ou bien être formés in situ. Dans ce dernier cas, on utilise un composé du nickel divalent avec un ligand MR_3 et un agent réducteur. La réaction d'hydrocyanation peut être conduite avec ou sans solvant. Le solvant liquide à la température de réaction et inerte vis à vis des constituants du système réactionnel, est toujours un composé organique et en général un hydrocarbure comme le benzène ou le styrène ou un nitrile comme l'acétonitrile ou le benzonitrile qui dissout totalement l'oléfine réagissant. Dans beaucoup de cas, le ligand peut servir de solvant. La réaction s'effectue sans ajouter d'eau aux constituants du système catalytique.

Un des inconvénients majeurs de ce type de procédé réside dans la difficulté qu'il y a de séparer après la fin de la réaction les produits d'hydrocyanation de la solution catalytique qui contient généralement plusieurs constituants (un complexe de nickel, un ligand phosphoré en excès et un co-catalyseur, généralement un acide de Lewis) en vue, notamment, de la réutilisation de cette dernière. Cette séparation est délicate et imparfaite. On constate, notamment, une perte substantielle de catalyseur et également la présence de catalyseur dans les produits d'hydrocyanation après séparation.

On connaît aussi l'article de F. JOO et M. T. BECK (Reaction kinetics and catalysis letters Vol. 2 n° 3 257-263 (1975)) qui concerne les travaux de ses auteurs relatifs à l'application d'une solution catalytique obtenue par mélange d'une solution aqueuse acide de Ru (III) et d'acide diphénylphosphino benzène m-sulfonique à l'hydrogénation d'acides ketocarboxyliques.

La demanderesse a trouvé un procédé d'hydrocyanation d'un composé organique insaturé comportant au moins une double liaison

éthylénique par réaction du composé insaturé avec un composé choisi parmi le groupe comprenant l'acide cyanhydrique et les composés générateurs d'acide cyanhydrique caractérisé en ce qu'on effectue la réaction en présence d'une solution aqueuse d'au moins une phosphine répondant à la formule générale suivante :



dans laquelle

- Ar_1 Ar_2 et Ar_3 qui peuvent être identiques ou différents représentent des groupements aryles.

- Y_1 Y_2 Y_3 qui peuvent être identiques ou différents représentent des groupements choisis parmi :

- . Les radicaux alkyle ayant de 1 à 4 atomes de C
- . Les radicaux alkoxy ayant de 1 à 4 atomes de C
- . Les atomes d'halogènes

- . - CN
- . - NO_2
- . - $\text{NR}_1 \text{R}_2$ où R_1 et R_2 , identiques ou différents représentent un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone
- . - OH

- M est un reste cationique d'origine minérale ou organique choisi, de manière que le composé (I) soit soluble dans l'eau, dans le groupe comprenant :

- H^+
- les cations dérivés des métaux alcalins ou alcalino-terreux
- NH_4^+
- $\text{N} (\text{R}_3 \text{R}_4 \text{R}_5 \text{R}_6)^+$ où $\text{R}_3 \text{R}_4 \text{R}_5 \text{R}_6$, identiques ou différents sont choisis parmi le groupe comprenant les radicaux alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone et l'hydrogène
- les autres cations dérivés des métaux dont les sels de l'acide de benzène sulfonique sont solubles dans l'eau.

- m_1 , m_2 et m_3 sont des nombres entiers, identiques ou différents, compris entre 0 et 5

- n_1 , n_2 et n_3 sont des nombres entiers, identiques ou différents, compris entre 0 et 3, au moins un d'entre eux étant supérieur ou égal à 1,

et en ce que la solution aqueuse de phosphine contient un composé d'un métal de transition.

On peut citer comme exemples de métaux dont les sels de l'acide benzène sulfonique sont solubles dans l'eau, le plomb, le zinc et l'étain.

Les phosphines préférées sont celles où

- Ar_1 , Ar_2 et Ar_3 sont des groupements phényle

- Y_1 , Y_2 et Y_3 représentent des groupements choisis parmi

. Les radicaux alkyle ayant de 1 à 2 atomes de C

. Les radicaux alkoxy ayant de 1 à 2 atomes de C

. $-Cl$

- M représente un cation choisi parmi le groupe comprenant

. H^+

. Les cations dérivés de Na, K, Ca, Ba

. NH_4^+

. Les cations tétraméthylammonium, tétraéthylammonium, tétrapropylammonium, tétrabutylammonium

- m_1 , m_2 et m_3 sont des nombres entiers compris entre 0 et 3.

Parmi celles-ci, les phosphines plus particulièrement préférées sont les sels de sodium, de potassium, de calcium, de baryum, d'ammonium, de tétraméthylammonium et de tétraéthylammonium, des (sulfophényl) diphénylphosphine, di(sulfophényl) phényl phosphine et tri(sulfophényl) phosphine dans lesquelles les groupements SO_3 sont de préférence en méta.

On peut citer comme autres exemples de phosphines de formule I pouvant être utilisées selon le procédé de l'invention, les sels alcalins ou alcalino-terreux, les sels d'ammonium, les sels d'ammonium quaternaires, des (m-sulfophényl)diphénylphosphine; (p-sulfophényl)diphénylphosphine; (m-sulfo, p-méthylphényl)di (p-méthylphényl)phosphine; (m-sulfo, p-méthoxyphényl)di(p-méthoxyphényl) phosphine; (m-sulfo, p-chlorophényl)di(p-chlorophényl) phosphine; di(m-sulfophényl)phénylphosphine; di(p-sulfophényl)phénylphosphine; di(m-sulfo, p-méthylphényl) (p-méthylphényl)phosphine; di(m-sulfo, p-méthoxyphényl) (p-méthoxyphényl)phosphine; di(m-sulfo, p-chlorophényl) (p-chlorophényl)phosphine; tri(m-sulfophényl)phosphine;

- tri(p-sulfophényl)phosphine; (tri(p-sulfophényl)phosphine; tri(m-sulfo, p-méthylphényl)phosphine; tri(m-sulfo, p-méthoxyphényl)phosphine; tri(m-sulfo, p-chlorophényl)phosphine; (o-sulfo, p-méthylphényl) (m-sulfo, p-méthyl) (m,m'-disulfo, p-méthyl)phosphine;
- 5 (m-sulfophényl) (m-sulfo, p-chlorophényl) (m,m'-disulfo, p-chlorophényl)phosphine.

Comme précisé précédemment, on peut utiliser un mélange de ces phosphines. En particulier on peut utiliser un mélange de phosphine mono, di et tri méta sulfonées.

- 10 On utilise de préférence comme composés des métaux de transition les composés du nickel, du palladium et du fer. On utilise des composés solubles dans l'eau ou capables de passer en solution dans les conditions de la réaction. Le reste lié au métal n'est pas critique dès l'instant qu'il satisfait à ces conditions.

- 15 Parmi les composés précités, les composés les plus préférés sont ceux du nickel. On peut citer à titre d'exemples non limitatifs :

- Les composés dans lesquels le nickel est au degré d'oxydation zéro comme le tétracyanonickelate de potassium $K_4(NiCN_4)$, le bis (acrylonitrile) nickel zéro, le bis (cyclooctadiène 1,5)₂ nickel et les dérivés contenant des ligands du groupe VA comme le tétrakis (triphényl-phosphine)nickel zéro. Dans ce dernier cas le composé peut être dissout dans un solvant non miscible à l'eau comme le toluène, une solution aqueuse de phosphine sulfonée extrait une partie du nickel en développant une coloration rouge dans la
- 20 solution aqueuse qui décante.:

- les composés du nickel comme les acétate, carboxylate, carbonate, bicarbonate, borate, bromure, chlorure, citrate, thiocyanate, cyanure, formiate, hydroxyde, hydrophosphite, phosphite, phosphate et dérivés, iodure, nitrate, sulfate, sulfite, aryl et alkyl
- 25 sulfonates.

Il n'est pas nécessaire que le composé du nickel soit lui même soluble dans l'eau. Par exemple le cyanure de nickel peu soluble dans l'eau se dissout très bien dans une solution aqueuse de phosphine.

- 35 Quand le composé du nickel utilisé correspond à un état d'oxydation du nickel supérieur à 0, on ajoute au milieu réactionnel un réducteur du nickel réagissant préférentiellement avec le nickel dans les conditions de la réaction. Ce réducteur peut être organique ou minéral. On peut citer comme exemples non limitatifs le
- 40 BH_4Na , la poudre de Zn, le magnésium, le BH_4K et les borohydrures

de préférence solubles dans l'eau.

Ce réducteur est ajouté en quantité telle que le nombre d'équivalents oxydoréduction est compris entre 1 et 10. Des valeurs inférieures à 1 et supérieures à 10 ne sont toutefois pas exclues.

- 5 Lorsque le composé du nickel utilisé correspond à l'état d'oxydation 0 du nickel, on peut également ajouter un réducteur du type de ceux précités mais cet ajout n'est pas impératif.

- 10 Lorsqu'on utilise un composé du fer, les mêmes réducteurs conviennent. Dans le cas du palladium, les réducteurs peuvent être, en outre, des éléments du milieu réactionnel (phosphine, solvant, oléfine).

- Les phosphines sulfonées utilisées dans le procédé selon la présente invention peuvent être préparées en appliquant les procédés connus. Ainsi, conformément à l'enseignement de H. SCHINDLBAUER, 15 Monatsch. Chem. 96, pages 2051-2057 (1965), on peut préparer le sel de sodium de la (p-sulfophényl)diphénylphosphine en faisant réagir, en présence de sodium ou de potassium, du p-chlorobenzène sulfonate de sodium avec la diphénylchlorophosphine. Selon la méthode décrite dans J. Chem. Soc., pages 276-288 (1958) et dans le brevet 20 anglais n° 1 066 261, on peut préparer des phénylphosphines de formule (I) en faisant appel à la réaction de sulfonation de noyaux aromatiques à l'aide d'oléum, puis en procédant à la neutralisation des groupes sulfoniques formés au moyen d'un dérivé basique approprié d'un des métaux que représente M dans la formule (I). La phosphine sulfonée brute obtenue peut contenir en mélange l'oxyde de 25 phosphine sulfonée correspondant, dont la présence n'est cependant pas gênante pour exécuter le procédé d'hydrocyanation selon la présente invention.

- Le procédé selon l'invention s'adresse plus particulièrement 30 à des composés organiques non saturés ayant de 2 à 20 atomes de carbone, comportant au moins une double liaison éthylénique. On peut citer à titre d'exemples les monooléfines comme l'éthylène, le propylène, le butène-1, le méthyl-2 butène-1, le butène-2, le pentène-1, le pentène-2, l'hexène-1, l'éthyl-3 hexène-1, le propyl-2 hexène-1, l'hexène-2, l'heptène-1, l'octène-1, l'octène-3, 35 le diméthyl-4,4 nonène-1, le décène-1, le décène-2, le propyl-6 décène-1, l'undécène-3, le dodécène-1, le tétradécène-5, l'octadécène-1, l'octadécène-2; les cyclooléfines comme le cyclohexène et méthylcyclohexène; les monooléfines substituées comme le pentène-4 nitrile, le pentène-3 nitrile, le styrène, le méthyl-2 bu- 40

tène-3 nitrile, le méthyl styrène; les dioléfines comme le butadiène, le pipérylène, l'isoprène, l'hexadiène-1,5, le 1,4 cyclooctadiène.

La solution catalytique utilisée pour l'hydrocyanation selon
5 l'invention peut être préformée avant son introduction dans la zone de réaction, par exemple par addition à la solution aqueuse de la phosphine de formule (I), de la quantité appropriée de composé du métal de transition choisi et éventuellement du réducteur. Il est également possible de préparer la solution catalytique "in
10 situ" par simple mélange de ces divers constituants. La quantité du composé non saturé ajoutée au mélange n'est pas critique.

La quantité de composé du nickel utilisée est choisie de telle sorte que le nb d'atome gramme de métal élémentaire par litre de solution réactionnelle soit comprise entre 10^{-4} et 1 de préférence
15 entre 0,005 et 0,5.

La quantité de phosphine de formule (I) utilisée pour préparer la solution réactionnelle est choisie de telle sorte que le nb de moles de ce composé rapporté à 1 atome gramme de métal élémentaire soit compris entre 0,5 et 2000 et de préférence de 2 à 300.

20 On opérera à un pH inférieur à 12 et de préférence compris entre 0 et 9.

Le pH recherché peut être obtenu par addition de "modificateurs de pH" qui peuvent être des acides comme des acides minéraux et éléments du groupe III A. comme l'acide borique, du groupe IV A. comme l'acide carbonique, du groupe VA. comme l'acide phosphorique, et acides du phosphore + 5 et + 3, l'acide arsénique, du groupe VI A. comme l'acide sulfurique, sulfureux, alkylsulfonique, du groupe VII A. comme l'acide fluorhydrique, chlorhydrique, bromhydrique, iohydrique; des acides organiques comme l'acide trifluorométhane
25 sulfonique, l'acide trifluoroacétique, les acides arylsulfoniques alkylsulfoniques, acide acétique, acide carboxylique; des bases hydroxydes des métaux alcalins, alcalinoterreux, l'ammoniaque, les amines alyphatiques, aromatiques ou une solution tampon correspondant à des neutralisations partielles des mélanges des acides et
30 bases précités.

Bien que la réaction soit conduite à partir de solution aqueuse de phosphine, il peut être avantageux de rajouter un solvant organique inerte. On pourra utiliser un solvant non miscible à l'eau qui pourra être celui de l'extraction ultérieure, ou un solvant
40 miscible à l'eau dans le cas, notamment, d'hydrocyanation d'oléfi-

nes peu solubles dans l'eau.

On peut citer comme exemples de solvants miscibles à l'eau l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'alcool propylique, l'alcool isopropylique, l'acétone, l'acétonitrile, l'éther méthyl-
5 lique du diéthylène glycol et le diméthoxyéthane et comme exemples de solvants non miscibles à l'eau le benzène, le benzonitrile, l'acétophénone, l'éther éthylique, l'éther propylique, l'éther isopropylène, l'octane, la méthyléthylcétone et le propionitrile.

La température à laquelle est conduite la réaction peut varier
10 dans de larges limites. Plus particulièrement, on opère à des températures modérées inférieures à 200°C. On opère de préférence entre 20 et 125°C.

Les générateurs d'acide cyanhydrique pouvant être utilisés dans le procédé selon l'invention sont par exemple les cyanhydrines et
15 les cyanures.

L'acide cyanhydrique est utilisé sous forme gazeuse ou liquide ou dans un solvant miscible et non miscible ou encore en solution dans l'oléfine à hydrocyaner.

Une manière pratique de mettre en oeuvre le procédé de l'in-
20 vention consiste à charger dans un réacteur convenable après l'avoir purgé à l'aide d'un gaz inerte (azote, argon) soit la solution aqueuse catalytique préalablement formée soit les divers composants: phosphine en solution dans l'eau, le composé du métal de transition, avec éventuellement le réducteur, le modificateur de pH et le sol-
25 vant organique. On charge le composé organique insaturé. On porte le réacteur à la température de réaction avant ou après l'introduction de l'acide cyanhydrique qui lui-même peut être introduit avant, après ou simultanément au composé non saturé.

Après arrêt de la réaction, on refroidit à la température am-
30 biante. Le contenu du réacteur est soutiré et il suffit ensuite d'isoler le produit de la réaction en procédant à une décantation, et éventuellement à une extraction à l'aide d'un solvant convenable tel que par exemple les solvants non miscibles précités.

La solution aqueuse résiduelle peut être recyclée dans le réac-
35 teur pour catalyser une nouvelle opération d'hydrocyanation. Le procédé de l'invention convient particulièrement bien à une mise en oeuvre continue. La solution aqueuse peut également rester dans le réacteur, les produits organiques étant alors soutirés.

On a constaté que l'emploi comme système catalytique d'une
40 solution aqueuse de phosphine de formule I contenant un composé

d'un métal de transition permet d'obtenir des rendements en nitrile dépassant 80 % par rapport à l'acide cyanhydrique disparu.

On constate aussi que la sélectivité de la réaction exprimée par le pourcentage de dinitrile linéaire contenu dans les composés formés à partir de composés insaturés linéaires comme le pentène-3 nitrile atteint 92 %.

On constate de plus que la vitesse de réaction est grande.

Un autre avantage important du procédé selon l'invention réside dans le fait que les produits d'hydrocyanation sont très facilement
10 séparables du milieu réactionnel et du fait que la solution catalytique peut être recyclée telle quelle pour catalyser une autre réaction d'hydrocyanation. En effet, les produits d'hydrocyanation sont simplement décantés ou extraits en fin de réaction comme on l'a vu plus haut. De plus on peut recycler la phase aqueuse contenant le
15 composé du métal de transition sans observer de perte de constituant de la part du système catalytique et par conséquent sans observer de perte d'activité.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

20 Exemple 1

A) Préparation du sel de sodium de la tri(métasulfophényl)phosphine.

Dans un ballon de 2 litres équipé d'un système d'agitation centrale, d'un thermomètre, d'un réfrigérant ascendant et refroidi extérieurement par un mélange de carboglace et d'acétone, on charge
25 un litre d'oléum à 20 % en poids d'anhydride sulfurique, puis on purge le ballon à l'aide d'argon. L'agitation est mise en route et on introduit ensuite en 11 mn 100 g de triphénylphosphine en maintenant la température en dessous de 14°C. Une fois l'addition terminée, on continue l'agitation du milieu à la température ambiante,
30 entre 20 et 26° C pendant 62 heures. La masse réactionnelle est versée avec précaution dans un ballon de 10 l contenant 2 l d'eau et 4 kg de glace. Cette solution est neutralisée à 50°C par 6,2 kg de baryte octahydratée ajoutée avec 4 litres d'eau. Le précipité
35 est filtré, lavé par 4 litres d'eau. Les filtrats et les eaux de lavage sont réunis et concentrés à sec, le produit blanc (A) obtenu est séché sous 0,1 mm de mercure, il pèse 158 g. On dissout 141 g de ce produit dans 2 litres d'eau, puis on fait passer la solution obtenue sur une colonne contenant un litre de résine acide
40 fort échangeuse d'ions (acide sulfonique) connue sous la dénomina-

tion commerciale Amberlite IR-1204, on lave la résine avec de l'eau, la solution est concentrée à 500 cm³ et neutralisée par 58 cm³ d'une solution de soude 10 N. La solution est concentrée à sec, le solide est lavé par 1 litre de méthanol froid, puis à chaud par 300 cm³ de 5 méthanol pendant 1 heure à reflux. Après filtration et séchage, on obtient 53,2 g de produit blanc (B).

Les résultats de l'étude de ce solide (B) par analyse centésimales (détermination des teneurs en C, H, S, P), par spectroscopie infrarouge, par résonance magnétique nucléaire de l'hydrogène et du 10 phosphore et par dosage chimique du phosphore trivalent et des groupements sulfonates par échange d'ions, indiquent qu'il s'agit d'un mélange de sels trisodiques de la tri(métasulfophényl)phosphine 85 % et de l'oxyde de tri(métasulfophényl)phosphine 15 %.

Le produit A est le sel de baryum du produit B.

15 La composition du mélange de sels est variable avec la température et la durée de la réaction de sulfonation. En opérant l'addition de la triphényl phosphine à une température de 30°C environ puis en continuant à agiter le milieu à cette température pendant une vingtaine d'heures, on isole un mélange contenant 80 % en poids de sel 20 de solution de la tri(métasulfophényl)phosphine. En opérant à 40°C, pendant 24 heures, le mélange de sels obtenu titre 60 % en poids de sel de sodium de la tri(métasulfophényl)phosphine. Dans ces deux derniers cas les sels de sodium sont isolés par hydrolyse de la masse réactionnelle puis neutralisation à la soude, le sulfate de sodium 25 moins soluble dans l'eau est séparé en partie par filtration puis complètement en traitant les résidus de filtrat par le méthanol.

L'effluent de la colonne de résine contient la forme acide de la phosphine sulfonée. La préparation des différents sels peut s'effectuer par neutralisation avec la base contenant le cation ou par 30 un sel d'acide faible volatil.

B) Préparation d'une solution aqueuse de catalyseur.

Dans un flacon de 10 cm³ purgé à l'argon on charge ::

2,56 g de sel sodique de la tri(métasulfophényl)phosphine titrant 85 % en poids de sel pur

35 0,178 g de chlorure de nickel hexahydraté
3 cm³ d'eau.

On ajoute à cette solution 1 cm³ d'eau contenant 0,056 g de borohydrure de sodium. On obtient une solution de couleur rouge sombre. Le flacon est fermé à l'aide d'un bouchon en caoutchouc au travers 40 duquel des prélèvements à la seringue peuvent être effectués.

C) Hydrocyanation du pentène-3 nitrile.

Dans un tube en verre (dans les exemples suivants le tube en verre sera noté "tube (ex.1)), de 10 cm³ en atmosphère d'argon vissé par un bouchon en bakélite avec pastille en caoutchouc permettant des injections de liquides à la seringue et muni d'un barreau magnétique en rotation, on introduit successivement :

1 cm³ de la solution aqueuse de catalyseur du paragraphe B

25 microlitres d'une solution d'acide cyanhydrique à 9,3 moles/l dans l'éthanol (solution S).

10 Le tube est plongé dans un bain d'huile dont la température est maintenue à 80°C. On charge aussitôt 0,5 cm³ de pentène-3 nitrile, on observe 2 phases: une phase aqueuse plus dense contenant le catalyseur et une phase organique surnageante dans laquelle les apparitions d'adiponitrile (ADN) et de méthylglutaronitrile (MGN) sont

15 constatées par dosage chromatographique sur des prélèvements. Au cours de l'essai on ajoute de l'acide cyanhydrique (solution S). Le tableau ci-dessous indique les conditions de ces additions et les résultats, l'instant de la charge de pentène-3 nitrile étant pris comme début de réaction.

Temps de réaction en mn	Addition de solution S en microlitres.	Dosage de dinitriles dans la phase surnageante	
		ADN/g/l	MGN g/l
0	-	0	0
3	-	4,3	0,7
10	-	26	4,2
15	-	43	10
16	25	-	-
25	-	65	24
26	25	-	-
35	-	92	36
36	25	-	-
45	-	132	56

La phase surnageante contient la majeure partie des dinitriles formés, elle ne contient pas de catalyseur.

Exemple 2

Dans un tube (ex.1) on charge :

0,357 g de sel sodique de la tri(métasulfophényl)phosphine titrant 62 % en poids de sel pur

1 cm³ d'eau

0,02 g de sulfate de nickel heptahydraté

0,0076 g de borohydrure de sodium

1 cm³ de styrène

0,5 cm³ d'éthanol

- 5 16 microlitres d'une solution d'acide cyanhydrique à 9,3 moles/l dans l'éthanol.

Le tube est plongé dans un bain d'huile dont la température est maintenue à 80°C. Après 1 h 30 de réaction, la phase surnageante contient par rapport au styrène 1,5 % de phényl-2 propionitrile.

- 10 On ajoute alors 16 microlitres de la solution d'acide cyanhydrique puis 15 mn après 50 microlitres. Une heure et 45 mn après cette addition la phase surnageante contient par rapport au styrène 5 % de phényl 2 propionitrile dosé par chromatographie en phase vapeur.

Exemple 3

- 15 Selon l'exemple 2 on remplace le styrène par l'hexène-1 et on effectue l'hydrocyanation dans les mêmes conditions. La phase surnageante contient en fin d'opération 3,3 % de mononitriles saturés à 7 atomes de carbone.

Exemple 4

- 20 Dans un autoclave de 12,5 cm³ parcouru par un courant d'argon on charge :

0,357 g de sel sodique de la tri(métasulfophényl)phosphine titrant 62 % en poids de sel

0,024 g de sulfate de nickel heptahydraté

- 25 0,0076 g de borohydrure de sodium

0,5 cm³ d'éthanol.

- L'autoclave est refroidi à - 50°C, on introduit 2,5 cm³ de butadiène liquide puis 100 microlitres d'une solution d'acide cyanhydrique à 9,3 moles/l dans l'éthanol. L'autoclave est fermé et chauffé à 80°C et placé sur un agitateur à secousses pendant 4 heures. Après refroidissement et dégazage du butadiène, on recueille un milieu réactionnel à deux phases, on extrait par 2 fois 5 cm³ d'éther; une grande partie de l'éther est distillée. Par dosage chromatographique on constate que l'acide cyanhydrique a été transformé quantitativement en nitriles éthyléniques dont 81 % de pentène-3 nitrile. Des traces de nitrile insaturé en 9 atomes de carbone sont mis en évidence.

Exemples 5, 6, 7, 8

A) Préparation d'une solution aqueuse de catalyseur.

- 40 Solution A

Selon la procédure de l'exemple 1 on prépare une solution contenant :

- 5 cm³ d'eau
- 5 millimoles de sel sodique de la tri(métasulfophényl)phosphine
- 5 brute titrant 85 % du poids de phosphine pure
- 1,25 millimole de chlorure de nickel hexahydraté
- 2,5 millimoles de borohydrure de sodium.
- B) Hydrocyanation de pentène-3 nitrile à température ambiante.

Exemple 5

- 10 Dans un tube (ex.1) on charge 1 cm³ de solution A, 0,5 cm³ d'eau et 0,5 cm³ de pentène-3 nitrile puis 15 microlitres d'une solution d'acide cyanhydrique à 9,3 moles/l dans l'éthanol. Après 80 mn de réaction la solution surnageante contient 8,3 g/l d'adiponitrile et 0,7 g/l de méthylglutaronitrile. Après 255 mn elle contient
- 15 18 g/l d'adiponitrile et 1,7 g/l de méthylglutaronitrile. Le rapport $\frac{\text{adiponitrile}}{\text{méthylglutaronitrile}}$ est supérieur à 10.

Exemples 6, 7, 8

- Dans trois tubes différents et selon l'exemple 5, on remplace 0,5 cm³ d'eau par :
- 20 0,5 cm³ d'acide sulfurique à 1 mole/l (exemple 6)
- 0,5 cm³ d'une solution contenant 0,25 mole/l de KH₂PO₄ et 0,25 mole/l de Na₂HPO₄ (exemple 7)
- 0,5 cm³ d'une solution de carbonate ^{de Na à 2 moles/l} (exemple 8) et on ajoute les mêmes quantités de solution catalytique et de réactifs.
- 25 Après 70 heures de réaction les solutions surnageantes sont dosées; elles contiennent :

	<u>Adiponitrile</u>	<u>Méthylglutaronitrile</u>
Exemple 6 :	7,4 g/l	1,6 g/l
Exemple 7 :	30,4 g/l	8,6 g/l
30 Exemple 8 :	11,8 g/l	9,6 g/l

Exemple 9

- Une solution aqueuse de catalyseur est préparée selon l'exemple 1.
- Dans un tube (ex.1) on charge :
- 35 1 cm³ de solution catalytique
- 0,5 cm³ d'une solution provenant du mélange volume à volume d'une solution à 4,5 moles/l d'acide phosphoreux et d'une solution à 3 moles/l de soude
- 25 microlitres d'une solution alcoolique d'acide cyanhydrique
- 40 à 9,3 moles/l.

2338253

Le tube est plongé dans un bain d'huile dont la température est maintenue à 80° C. Dès que la température du tube atteint 80° C, on ajoute 0,5 cm³ de pentène-3 nitrile. Après 2 mn de réaction, la solution surnageante contient 14,4 g/l d'adiponitrile et 1,15 g/l de méthylglutaronitrile. Après 8 mn de réaction, la solution surnageante contient 21,8 g d'adiponitrile et 2 g de méthylglutaronitrile. Tout en maintenant la température à 80° C on ajoute à nouveau en plusieurs fois 250 microlitres de la solution d'acide cyanhydrique et 0,2 g de borohydrure de sodium. Après 8 heures de réaction, la solution surnageante contient 312 g/l d'adiponitrile et 160 g/l de méthylglutaronitrile.

Exemple 10

Dans un tube (ex. 1) on charge : 0,49 g de sel sodique de la tri(métasulfophényl)phosphine titrant 85 % en poids de sel pur, 1 cm³ d'eau, 0,073 g de chlorure de nickel hexahydraté, 0,010 g de zinc en poudre.

Le tube est plongé dans un bain d'huile dont la température est maintenue à 80° C (temps zéro). Dès que la température du tube atteint 80° C on ajoute 0,5 cm³ de pentène-3 nitrile. Après 20 mn à 80° C, on ajoute ensuite 2 fois 30 microlitres d'une solution d'acide cyanhydrique à 9,3 moles/l dans le méthanol aux temps de réactions suivants : 35 mn, 175 mn puis 120 microlitres au temps 230 mn. Au temps 235 mn, la solution surnageante contient 8,5 % d'adiponitrile et 8,1 % de méthylglutaronitrile.

Exemple 11

Dans un tube (ex. 1) on charge :
 - 0,49 g de sel sodique de la tri(métasulfophényl)phosphine titrant 85 % en poids de sel pur,
 - 1 cm³ d'eau,
 - 0,073 g de chlorure de nickel hexahydraté,
 - 0,010 g de magnésium en poudre.

Le tube est plongé dans un bain d'huile dont la température est maintenue à 80° C. Dès que la température du tube atteint 80° C, on ajoute 0,5 cm³ de pentène-3 nitrile. Après 20 mn de réaction, la solution surnageante ne contient pas de dinitrile. On ajoute ensuite de l'acide cyanhydrique selon la procédure de l'exemple 9. Après 235 mn la solution surnageante contient 2,3 % d'adiponitrile et 2,7 % de méthylglutaronitrile.

Exemple 12

Préparation d'un complexe (A) de nickel soluble dans l'eau.

Dans un tube de Schlenke de 50 cm³ on charge sous argon :

0,375 g de bis(cyclooctadiène 1,5)nickel
5 cm³ d'éthanol.

Dans un Erlen parcouru par un courant d'argon on charge
3,30 g de sel trisodique de la tri(sulfophényl)phosphine de
5 pureté supérieure à 95 %
17 cm³ d'eau
25 cm³ d'éthanol.

On coule le contenu de l'Erlen dans le tube de Schlenke, une
coloration rouge se développe, on agite pendant 2 heures. Le len-
10 demain (15 heures après) on chauffe à ébullition et on concentre
la solution très colorée à sec et on sèche sous vide de 0,1 mm
de mercure pendant 4 heures.

Le poids du produit obtenu est de 3,35 g et ce produit est le
tétrakis (sel trisodique de la tri(métasulfophényl)phosphine)nickel
15 zéro (analyses centésimales; dosage à l'iode: on constate un pre-
mier virage correspondant à une oxydation du nickel (disparition
de la coloration), un deuxième virage correspondant à l'oxydation
de la phosphine; après neutralisation de l'acide iodhydrique formé
lors de l'oxydation de la phosphine, on constate en milieu basique
20 la précipitation d'hydroxyde de nickel; l'étude par RMN (phos-
phore 31) de solutions hydroalcooliques à - 40°C permet de mettre
en évidence que la phosphine est en grande partie complexée.

L'étude RMN (phosphore 31) de solution aqueuse de chlorure de
nickel et de phosphine (avec un rapport phosphine/nickel de 6) et
25 de borohydrure de sodium (avec un rapport bore/nickel de 2), à
température ambiante permet de mettre en évidence un échange rapi-
de de ligand. Par refroidissement à - 40°C après avoir ajouté de
l'alcool éthylique l'échange^{de} phosphine est lent; on observe 2 phos-
phines libres pour 4 phosphines complexées.

30 - Hydrocyanation du pentène-3 nitrile.

Dans un tube (ex.1) on charge :

1 cm³ d'eau

0,276 g du complexe (A).

On obtient une solution rouge intense limpide. On charge 16
35 microlitres de la solution d'acide cyanhydrique à 9,3 moles/l dans
l'éthanol puis 0,5 cm³ de pentène-3 nitrile. Après 4 heures de ré-
action à température ambiante à 24°C, la solution surnageante con-
tient 6,8 g/l d'adiponitrile et 1,2 g/l de méthylglutaronitrile.

- Préparation du sel trisodique de la tri(métasulfophényl)phos-
40 phine de pureté supérieure à 95 %.

Pour la préparation du complexe il est souhaitable de préparer une phosphine pure.

On opère avec les mêmes charges que l'exemple 1 (A) mais en effectuant la sulfonation à une température comprise entre 18 et 20°C pendant 48 heures. La masse réactionnelle est ensuite hydrolysée dans 4 kg de glace.

La solution est amenée à pH = 7 par 3,98 l de soude 10 N. On obtient alors 7,5 l de solution homogène. La majeure partie du sulfate de soude est éliminée par addition de 3 litres de méthanol. 10 Le filtrat concentré à sec contient les phosphines et du sulfate de soude (ce produit brut peut être envoyé directement dans une solution aqueuse pour effectuer des réactions d'hydrocyanation).

Le produit brut est lavé par 1 litre de méthanol; le filtrat concentré à sec conduit à un premier jet de 63,4 g contenant un 15 mélange de phosphines di et trisulfonées. L'insoluble est traité à chaud par quatre fois 2,2 litres de méthanol à 10 % d'eau, ce nouveau filtrat concentré à sec conduit à un deuxième jet de 136,9 g. On prend 134 g de ce deuxième jet que l'on disperse dans 140 cm³ d'eau distillée, après agitation le filtrat est jeté dans 900 cm³ 20 d'acétone, le précipité est filtré, séché à l'étuve à 80°C à poids constant - poids : 58 g.

Le produit est le sel trisodique de la tri(métasulfophényl) phosphine à plus de 95 % de pureté. L'addition d'une solution d'iodure à une solution aqueuse de cette phosphine libère quantitative- 25 ment le sel trisodique de l'oxyde de la tri(métasulfophényl)phosphine et de l'acide iodhydrique.

Exemple 13

Dans un tube (ex.1) on charge :

1 cm³ d'eau et 0,25 cm³ d'éthanol
30 0,4 millimole de sel trisodique de la tri(sulfophényl)phosphine à plus de 95 % de pureté (exemple 12).

0,1 millimole de bis(cyclooctadiène 1,5) nickel.

On chauffe à 80°C pendant une demi-heure. On constate l'apparition d'une coloration rouge intense. Après refroidissement on charge 35 16 microlitres de la solution d'acide cyanhydrique à 9,3 moles/l dans l'éthanol puis 0,5 cm³ de pentène-3 nitrile. Le tube est plongé dans un bain d'huile dont la température est maintenue à 80°C, après 30 mn de réaction la phase surnageante contient 4,5 g/l d'adiponitrile et 2,6 g/l de méthylglutaronitrile.

Exemple 14

Une solution aqueuse de catalyseur est préparée selon l'exemple 1.

Dans un tube (ex.1) on charge :

- 5 1 cm³ de solution aqueuse de catalyseur
 0,5 cm³ de benzène
 25 microlitres d'une solution d'acide cyanhydrique à 9,3 moles/l dans l'éthanol

 0,5 cm³ de pentène-3 nitrile.

- 10 Le tube est plongé dans un bain d'huile dont la température est maintenue à 80°C. Après 1 heure de réaction la solution surnageante contient 31 g/l d'adiponitrile et 20 g/l de méthylglutaronitrile.

Exemple 15

- 15 - Préparation du sel disodique de la di(métasulfophényl)phénylphosphine et du sel trisodique de la tri(métasulfophényl)phosphine à 95 % de pureté.

Ces deux phénylphosphines sulfonées sont isolées séparément à l'issue de la réaction suivante ;

- 20 Dans un ballon de 0,5 litre, équipé d'un système d'agitation centrale, d'un thermomètre, d'un réfrigérant ascendant et refroidi extérieurement par un bain d'eau glacée, on charge 100 cm³ d'oléum à 20 % en poids d'anhydride sulfurique, puis on purge le ballon avec de l'argon. L'agitation est mise en route, et on introduit ensuite progressivement 10 g de triphénylphosphine en maintenant pen-
- 25 dant l'opération la température réactionnelle à 25°C. On continue l'agitation à cette température pendant 17 heures. La masse réactionnelle est ensuite introduite dans un récipient contenant 1000 g de glace, puis neutralisée à l'aide de 400 cm³ d'une solution aqueuse de NaOH 10N.

- 30 Les sels qui ont précipité sont filtrés, puis séchés jusqu'à poids constant. Le solide résultant, pesant 18 g, est introduit dans 65 cm³ d'eau que l'on porte à ébullition; on sépare par filtration chaude les particules insolubles et le filtrat est mis à refroidir à 20°C. Le solide qui a précipité est séparé par filtra-
- 35 tion, lavé avec 10 cm³ d'eau froide puis séché à 25°C, sous 0,1 mm de Hg, pendant 30 heures. On récupère ainsi 8 g de sel disodique de di(sulfophényl)phosphine pur. Les analyses effectuées pour identifier ce produit sont notamment: analyses centésimales; spectroscopie infra-rouge; résonance magnétique nucléaire; dosage du phosphore trivalent par iodométrie.
- 40

Le filtrat de la masse réactionnelle après neutralisation à l'aide de soude est évaporé à sec par chauffage sous pression réduite. Le solide obtenu est repris avec 2000 cm³ d'éthanol absolu portés à 80°C; on sépare par filtration chaude les particules insolubles et le filtrat est concentré par évaporation à un volume de 15 cm³. On ajoute 200 cm³ d'éthanol absolu froid; le précipité formé est filtré, lavé à l'éthanol puis séché à 25°C, sous 0,1 mm de Hg, pendant 30 heures. On récupère ainsi 6,8 g de sel trisodique de tri(sulfophényl)phosphine, titrant 95 % en poids de sel pur; le reste est constitué par du sel de sodium de l'oxyde de tri(sulfophényl)phosphine.

- Hydrocyanation du pentène-3 nitrile.

Dans un tube (ex.1) on charge :

- 0,220 g du sel disodique de la di(métasulfophényl)phénylphosphine
- 1 cm³ d'eau
- 0,024 g de sulfate de nickel heptahydraté
- 0,0076 de borohydrure de sodium
- 16 microlitres d'une solution d'acide cyanhydrique à 9,3 moles/l dans l'éthanol
- 0,5 cm³ de pentène-3 nitrile.

Le tube est plongé dans un bain d'huile dont la température est maintenue à 80°C. Après 2 heures de réaction on introduit 100 microlitres de la solution d'acide cyanhydrique, 2 h15 après cette nouvelle addition la solution surnageante contient 30 g/l d'adiponitrile et 11 g/l de méthylglutaronitrile.

Exemple 16

- Préparation du sel de sodium dans la mono(métasulfophényl)diphénylphosphine.

- 30 Cette phosphine est préparée selon le mode opératoire de S. AHRLAND, J.CHATT, N.R. DAVIES, A.A.WILLIAMS Journal Chemical Society 276-288 (1958).

- Hydrocyanation du pentène-3 nitrile.

- 35 On procède comme dans l'exemple précédent en remplaçant le sel disodique de la tri(métasulfophényl)phénylphosphine par 0,180 g du sel de sodium de la mono(métasulfophényl)diphénylphosphine. Après 1 heure de réaction à 80°C la solution surnageante contient 15 g/l d'adiponitrile et 4 g/l de méthylglutaronitrile.

Exemple 17

- 40 Dans un tube (ex.1) on charge :

0,4 millimole de sel trisodique de la tri(sulfophényl)phosphine
à 85 % de pureté

1 cm³ d'eau

0,1 millimole d'acétate de palladium

5 16 microlitres de la solution d'acide cyanhydrique à

9,3 moles/l dans l'éthanol

0,5 cm³ de pentène-3 nitrile.

Le tube est plongé dans un bain d'huile dont la température
est maintenue à 80°C. Après 55 mn de réaction, la solution surna-
10 geante contient 3,3 g/l d'adiponitrile et 5,9 g/l de méthylgluta-
ronitrile.

Exemples 18, 19

En effectuant les mêmes charges que dans l'exemple précédent
mais en remplaçant l'acétate de palladium par

15 0,1 millimole de sulfate ferreux heptahydraté suivie de 0,2
millimole de borohydrure de sodium (exemple 18)

ou par 0,1 millimole de chlorure de cobalt hexahydraté suivie
de 0,2 millimole de borohydrure de sodium (exemple 19).

Après 15 heures de réaction à 80°C la solution surnageante con-
20 tient :

Exemple 18 : 3,1 g/l d'adiponitrile et 1,9 g/l de méthylgluta-
ronitrile

Exemple 19 : des traces d'adiponitrile et de méthylglutaroni-
trile.

25 Exemple 20

Dans un tube (ex.1) on charge :

0,366 g de sel de baryum de la tri(métasulfophényl)phosphine
à 85 % de pureté préparé à l'exemple 1.

1 cm³ d'eau

30 0,029 g de nitrate de nickel hexahydraté

0,0076 g de borohydrure de sodium

0,5 cm³ de pentène-3 nitrile

66 microlitres de la solution d'acide cyanhydrique à
9,3 moles/l dans l'éthanol.

35 Le tube est plongé dans un bain d'huile dont la température
est maintenue à 80°C. Après 5 heures de réaction la phase surna-
geante contient 40 g/l d'adiponitrile et 18 g/l de méthylglutaro-
nitrile.

Exemple 21

40 Dans un tube (ex.1) on charge :

2338253

0,350 g de sel sodique de la tri(métasulfophényl)phosphine
titrant 85 % en poids de sel pur

1 cm³ d'eau

0,024 g de chlorure de nickel hexahydraté

5 0,010 g de borohydrure de sodium

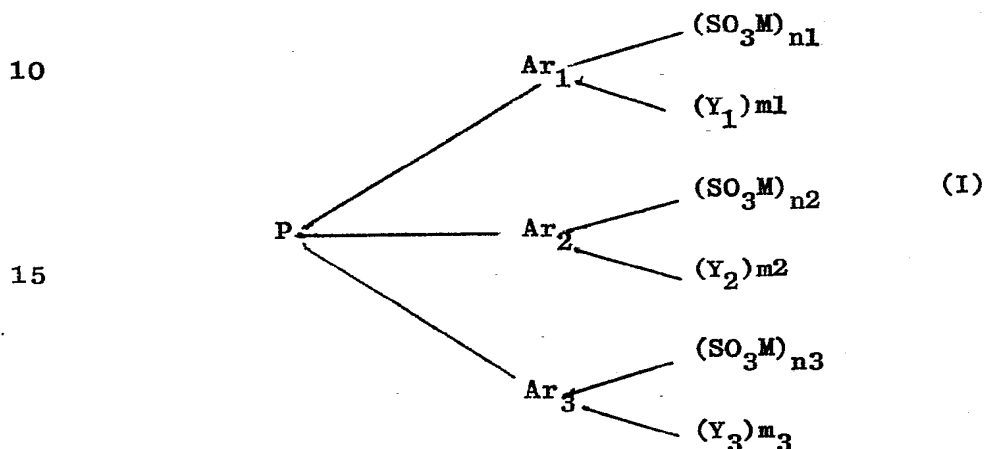
14 microlitres de cyanhydrine de l'acétone

0,5 cm³ de pentène-3 nitrile.

Le tube est plongé dans un bain d'huile dont la température
est maintenue à 80°C. Après une heure de réaction la solution
10 surnageante contient 40 g/l d'adiponitrile et 20 g/l de méthyl-
glutaronitrile.

REVENDICATIONS

- 1) Procédé d'hydrocyanation d'un composé organique insaturé comportant au moins une double liaison éthylénique, par réaction du composé insaturé avec un composé choisi parmi le groupe comprenant l'acide cyanhydrique et les composés générateurs d'acide cyanhydrique, caractérisé en ce qu'on effectue la réaction en présence d'une solution aqueuse d'au moins une phosphine répondant à la formule générale suivante :



20 dans laquelle

- Ar_1 Ar_2 et Ar_3 qui peuvent être identiques ou différents représentent des groupements aryles
- Y_1 Y_2 et Y_3 qui peuvent être identiques ou différents représentent des groupements choisis parmi le groupe comprenant
 - 25 . les radicaux alkyle ayant de 1 à 4 atomes de C
 - . les radicaux alkoxy ayant de 1 à 4 atomes de C
 - . les atomes d'halogène
 - . - CN
 - . - NO_2
 - 30 . - OH
 - . - $\text{NR}_1 \text{R}_2$ où R_1 et R_2 , identiques ou différents représentent un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone
- M est un reste cationique d'origine minérale ou organique choisi de manière que le composé (I) soit soluble dans l'eau dans
 - 35 le groupe comprenant
 - H^+
 - les cations dérivés des métaux alcalins ou alcalino-terreux
 - NH_4^+
 - $\text{N} (\text{R}_3 \text{R}_4 \text{R}_5 \text{R}_6)^+$ où R_3 R_4 R_5 et R_6 , identiques ou différents
 - 40 sont choisis parmi le groupe comprenant les radicaux alkyle compor-

tant de 1 à 4 atomes de carbone et 1'hydrogène.

- les autres cations dérivés des métaux dont les sels de 1'acide benzène sulfonique sont solubles dans 1'eau.

- m_1 m_2 et m_3 sont des nombres entiers, identiques ou différents
5 compris entre 0 et 5.

- n_1 n_2 n_3 sont des nombres entiers, identiques ou différents, compris entre 0 et 3 au moins un d'entre eux étant supérieur ou égal à 1

et en ce que la solution aqueuse de phosphine contient
10 un composé d'un métal de transition.

2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la formule :

- Ar_1 Ar_2 et Ar_3 sont des groupements phényle
- Y_1 Y_2 et Y_3 représentent des groupements choisis parmi
15 . les radicaux alkyle ayant de 1 à 2 atomes de C
 . les radicaux alkoxy ayant de 1 à 2 atomes de C
 . - Cl
- M représente un cation choisi parmi le groupe comprenant
 . H^+
- 20 . Les cations dérivés de Na, K, Ca, Ba
 . NH_4^+
 . Les cations tétraméthylammonium, tétraéthylammonium, tétrapropylammonium, tétrabutylammonium
- m_1 m_2 et m_3 sont des nombres entiers compris entre 0 et 3.

25 3) Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la phosphine de formule I est le sel de sodium, de potassium, de calcium, de baryum, d'ammonium, de tétraméthylammonium ou de tétraéthylammonium de la (sulfophényl)diphényl phosphine ou sa forme acide.

30 4) Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la phosphine de formule I est le sel de sodium, de potassium, de calcium, de baryum, d'ammonium, de tétraméthylammonium ou de tétraéthylammonium de la di(sulfophényl)phényl phosphine ou sa forme acide.

35 5) Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la phosphine de formule I est le sel de sodium, de potassium, de calcium, de baryum, d'ammonium, de tétraméthylammonium ou de tétraéthylammonium de la tri(sulfophényl)phosphine ou sa forme acide.

6) Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on
40 utilise un mélange des sels de sodium, de potassium, de calcium

2338253

de baryum, d'ammonium, de tétraméthylammonium ou de tétraéthylammonium ou de leurs formes acides de la (sulfophényl)diphényl phosphine, de la di(sulfophényl)phényl phosphine et de la tri(sulfophényl)phosphine.

5 7) Procédé selon l'une quelconque des revendications 2, 3, 4, 5 et 6, caractérisé en ce que les groupements sulfo de la phosphine sont en méta.

8) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le métal de transition est choisi parmi
10 le groupe comprenant le nickel, le palladium et le fer.

9) Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le métal de transition est le nickel.

10) Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le composé du nickel engagé avec la solution aqueuse de phosphine
15 est choisi parmi le groupe comprenant : le tétracyanonickelate de potassium, le bis(acrylonitrile) nickel zéro, le bis(cyclooctadiène 1,5)₂ nickel, et le tétrakis (triphénylphosphine)nickel zéro.

11) Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le composé du nickel engagé avec la solution aqueuse de phosphine
20 est choisi parmi le groupe comprenant les acétate, carboxylates, carbonate, bicarbonate, borate, bromure, chlorures, citrate, thiocyanate, cyanures, formiate, hydroxydes, hydrophosphite, phosphite, phosphates, iodure, nitrate, sulfate, sulfite, aryl, et alkyl sulfonates de nickel.

25 12) Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'on introduit en outre dans la solution aqueuse de phosphine et de composé du nickel un réducteur du nickel.

13) Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le réducteur est choisi parmi le groupe comprenant le BH_4Na , le BH_4K ,
30 la poudre de zinc, le magnésium et les borohydrures solubles dans l'eau.

14) Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 13, caractérisé en ce que le nombre d'atomes gramme de métal Ni élémentaire par litre de solution réactionnelle est compris entre
35 environ 10^{-4} et environ 1.

15) Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le nombre d'atomes gramme par litre est compris entre environ 0,005 et 0,5.

16) Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que
40 le nombre de moles de phosphine rapporté à 1 atome gramme de Ni

est compris entre environ 0,5 et environ 2000.

17) Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le nombre de moles de phosphine rapporté à l'atome de Ni est compris entre environ 2 et environ 300.

5 18) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on opère à un pH inférieur à 12.

19) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on ajoute en outre à la solution aqueuse un modificateur de pH.

10 20) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on ajoute en outre à la solution aqueuse un solvant non miscible à l'eau.

21) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on ajoute en outre à la solution aqueuse
15 un solvant miscible à l'eau.

22) Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que le solvant non miscible est choisi parmi le groupe comprenant le benzène, le benzonitrile, l'acétophénone, l'éther éthylique, l'éther propylique, l'éther isopropylique, l'octane, la méthyléthyl-
20 cétone et le propionitrile.

23) Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que le solvant miscible à l'eau est choisi parmi le groupe comprenant l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'alcool propylique, l'alcool isopropylique, l'acétone, l'acétonitrile, l'éther méthyli-
25 que du diéthylène glycol et le diméthoxyéthane.

24) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on opère à une température inférieure à 200°C.